

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600072

研究課題名(和文)有機強誘電体における光による強誘電ドメインの反転現象の探索

研究課題名(英文)Light-induced polarization reversal in room-temperature organic ferroelectrics

研究代表者

貴田 徳明(Kida, Noriaki)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：30587069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機強誘電体における強誘電ドメインの「光による制御」に挑戦し、室温においてレーザー照射による強誘電ドメインの反転現象を見出した。さらに、クロコン酸やPhMDAなど数々の有機強誘電体にフェムト秒レーザーを照射することで、高効率なテラヘルツ電磁波放射現象の観測に初めて成功した。さらに、放射したテラヘルツ電磁波の位相を利用することで、新しい強誘電ドメインの可視化手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we observed the light-induced polarization reversal in room-temperature organic ferroelectrics. Furthermore, for the first time, terahertz radiation induced by nonlinear optical process (i.e., optical rectification and impulsive stimulated Raman scattering) was detected in room-temperature organic ferroelectrics by irradiation of a femtosecond laser pulse. In addition, visualization of ferroelectric domains and domain walls was made using a terahertz-radiation imaging.

研究分野：テラヘルツ物性

キーワード：有機強誘電体 テラヘルツ ドメインイメージング

1. 研究開始当初の背景

最近、レアアースを含まず、環境に優しく、大面積化、軽量などの利点をもつ有機分子性結晶においても、無機物強誘電体の典型例である BaTiO₃ に匹敵する電気分極を生じる多数の物質群が、我が国で開発・発見された [S. Horiuchi & Y. Tokura, Nature Materials 7, 357 (2008)]. 有機分子性強誘電体は、電荷の偏り、水素結合、分子間振動などに起因する様々な発現機構によって強誘電性を示す。その大きな特徴は動作温度が室温を超えていることである。このような室温において高い電気分極値を示す有機分子性強誘電体に特徴的な新しい機能を引き出すことは、新たな産業用途の創出につながる重要な研究テーマであると考えられる。

有機分子性結晶における強誘電特性や光学特性を理解すること、さらに進んで制御するためには、物理量の平均値を測定することだけでは不十分で、強誘電ドメインを実空間で観察し、そのドメイン構造が外場によって変化するダイナミクスを明らかにすることが必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、有機分子性強誘電体における光による永続的な強誘電ドメイン反転現象の原理実証を新たに提案し、光励起後の強誘電ドメインのダイナミクスを明らかにすることを目的としている。特に、有機分子性強誘電体に特徴的な性質を利用することで、 μm サイズの巨視的な強誘電ドメインの「光による制御」を目指す。具体的には、CW レーザー・超短パルスレーザーを照射し、有機分子性強誘電体に特徴的な電荷、分子屈曲、分子間振動、水素結合に由来する吸収構造を選択的に共鳴励起することで、強誘電ドメインの反転現象の観測を目標とする。

3. 研究の方法

有機分子性強誘電体において光による強誘電ドメインの反転現象を観測すること、さらに進んで超高速に強誘電ドメインを制御するためには、従来の電気分極や反射・透過スペクトルなどの光応答を測定することだけでは不十分で、強誘電ドメインを実空間で観察し、その強誘電ドメイン構造が光照射によって変化するダイナミクスを明らかにすることが必要不可欠である。

強誘電ドメインを可視化するために、申請者が最近見出したフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波放射現象を利用す

る。この手法は、二次の非線形光学効果である差周波過程を用いており、電気分極の方向に依存して、放射したテラヘルツ電磁波の位相が反転することを利用して、このような新しい計測手法によって強誘電ドメインの可視化を行った上で、本研究では、CW レーザーやフェムト秒パルスレーザーによる強誘電ドメインの制御ならびに強誘電ドメインの再構築のダイナミクスをピコ秒から数秒に至る時間スケールで測定することを目標にしている。

4. 研究成果

強誘電特性や光学特性を超高速に制御するためには、誘電率や分極などの物理量の平均値を測定することだけでは不十分であり、サブピコ秒の時間分解能で強誘電ドメインを実空間で観察し、そのドメイン構造が外場によって変化するダイナミクスを明らかにすることが重要な課題である。

このような観点から、(1)フェムト秒レーザー励起によるテラヘルツ電磁波発生現象の探索、(2)テラヘルツ電磁波発生を利用した強誘電ドメインイメージング手法の開発、(3)光による強誘電ドメイン反転現象の探索を行った。強誘電性を示す数々の有機分子性強誘電体(クロコン酸、ピピリジンヨウダニル酸、2-フェニルマロンジアルデヒド、イミダゾールなど)を対象として、具体的に、以下の研究成果を得た。

(1) 有機強誘電体からの高効率テラヘルツ電磁波発生

フェムト秒レーザーを二次の非線形光学効果を示す ZnTe などの半導体結晶に照射すると、パルス内の異なる光の周波数の間で差が生まれ(光整流)、数 THz 程度の光、すなわちテラヘルツ電磁波が発生する。これを利用した危険物探知、癌細胞や薬物の検出に関する研究が近年盛んに行われている。また、テラヘルツ帯には、物質を特徴づける素励起(強誘電体のソフトモード、磁性体のマグノンなど)が存在しており、その挙動を明らかにするためにテラヘルツ分光が行われるようになってきた。このような基礎・応用研究を行う上で、テラヘルツ放射素子はその計測システムの根幹をなす重要なパーツであり、システムの高感度化・汎用化を行う上で、高効率のテラヘルツ放射素子の探索は最重要課題の一つである。

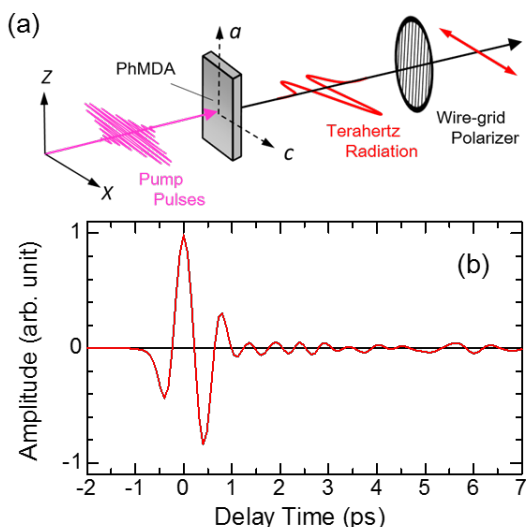


図1: (a) 実験系の概略図。発生したテラヘルツ電磁波の(b) 時間波形と(c) パワースペクトル。

このような現状の中、我々は、室温で強誘電性を示すクロコニ酸 ($C_2H_5O_3$) に Ti:sapphire パルスレーザー (パルス幅 100 fs, 中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 80 MHz) を照射すると、高効率なテラヘルツ電磁波が発生することを初めて見出した [Appl. Phys. Lett. **105**, 041101 (2014); Feature Article, 7月28日号表紙カバーに採択]。

さらに、探索的な実験を行ったところ、クロコニ酸だけではなく、5,5'-ジメチル-2,2'-ピピリジンヨードニル酸 ([D-55DMBP][Hia])、2-フェニルマロンジアルデヒド (PhMDA) など数多くの有機強誘電体からテラヘルツ電磁波が高効率に発生することを見出した。

一例として、PhMDA の結果を図 1 に示す。PhMDA は、最近見出された水素結合型の強誘電体であり、ベンゼン環にジケトンエタノール基どうしが水素結合を形成することにより、一次的に折り重なった構造をとることが特徴である。強誘電転移温度は 363 K 以上であり、 c 軸方向に $\sim 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の自発分極が生じる。

図 1(a) に実験方法の概略図を示す。実験では、 ac 面の結晶を用いた。フェムト秒レーザーパルスの電場を c 軸に平行とし、 c 軸方向のテラヘルツ電場を光伝導スイッチを用いて検出した。図 1(b) に、測定した時間波形を示す。0 ps 付近にパルス幅 0.5 ps 程度のテラヘルツ電磁波が観測された。

さらに、我々はテラヘルツ帯ならびに可視域における光学スペクトルを測定し、テラヘルツ電磁波のコヒーレンス長

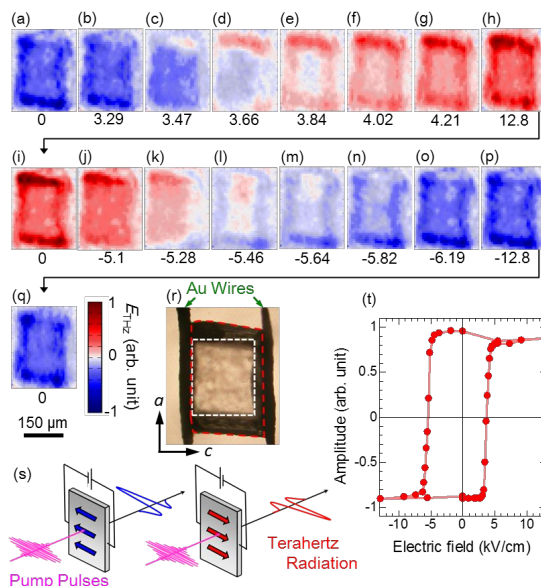


図2: (a)-(q) テラヘルツ電磁波発生を利用した強誘電ドメインの可視化。(r) 光学顕微鏡像。(s) 実験配置。(t) 電場依存性。

を見積もった (1 THz において $\sim 300 \mu\text{m}$ 程度)。さらに、典型的なテラヘルツ電磁波放射結晶である ZnTe との比較を行ったところ、PhMDA からのテラヘルツ電磁波の発生効率は ZnTe に匹敵することがわかった。

(2) テラヘルツ電磁波発生を利用した強誘電ドメインの可視化

c 軸 (分極方向) に電場を印加した実験を行ったところ、電場の反転によって放射したテラヘルツ電磁波の位相が反転することを見出した。これを利用すると、テラヘルツ電場 E_{THz} を測定することのみで、強誘電分極 P の方向を区別して強誘電ドメインを可視化できることが予想される。その模式図を図 2(s) に示す。実際、ラスタースキャン法によって E_{THz} の場所依存性を測定すると、光学顕微鏡像 [図 2(r)] では判別できない強誘電ドメインやドメイン壁が簡便に可視化できることがわかった。図 2(a)-(q) は、電場下におけるイメージング像の結果である。 E_{THz} がプラスの領域が $+P$ 、 E_{THz} がマイナスの領域が $-P$ に対応している。数 100 μm サイズの $\pm P$ の強誘電ドメイン、ドメイン壁 (白色の部分) が判別できる。図 2(t) は、測定した領域の E_{THz} の積分強度の電場依存性であり、強誘電性を反映したヒステリシスカーブを描いていることがわかる。

(3) 光による強誘電ドメインの反転現象の探索

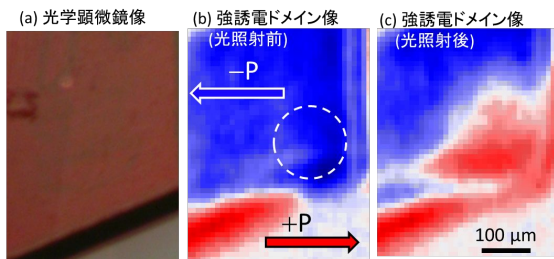


図3: [D-55DMBP][Dia]における光誘起分極反転の観測。(a) 光学顕微鏡像。(b) 強誘電ドメイン像。電気分極の向きを矢印で示す。白丸の部分に、CW光(波長632.8nm)を照射した。(c) 照射後の強誘電ドメイン像。

室温で強誘電性を示す有機分子性結晶 [D-55DMBP][Dia]において、光照射効果を調べた(図3)。[D-55DMBP][Hia]は、5,5'-ジメチル-2,2'-ピピリジン(55DMBP)を塩基、水素もしくは重水素置換されたヨードニル酸を酸とする結晶である。[D-55DMBP][Dia]は、酸塩基鎖の水素結合の秩序により、室温においても自発分極を有する(強誘電転移温度は335 K)。図3(a)は試料の光学顕微鏡写真である。図3(b)は、強誘電ドメイン像である。電気分極の方向を+P、-Pならびに矢印で示す。この試料に、波長632.8 nmのCWレーザー[図3(b)の白丸]を照射した後、強誘電ドメイン像を測定した結果が図3(c)である。光照射した場所の電気分極が永続的に反転している。この結果は、室温において有機分子性結晶の強誘電ドメインが、光によって永続的に反転することを見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, "Visualization of ferroelectric domains in a hydrogen-bonded molecular crystal using emission of terahertz radiation", *Applied Physics Letters* 105, 041101:1-5 (2014). (査読有)

W. Guan, N. Kida, M. Sotome, Y. Kinoshita, R. Takeda, A. Inoue, S. Horiuchi, and H. Okamoto, "Terahertz radiation by optical rectification in a hydrogen-bonded organic molecular ferroelectric crystal, 2-phenylmalondialdehyde", *Japanese Journal of Applied Physics* 53, 09PD07:1-5 (2014). (査読有)

[学会発表](計20件)

N. Kida, "Visualization of ferroelectric domains and domain walls in organic ferroelectrics using emission of terahertz radiation", 5th International Symposium on Terahertz Nanoscience, Martinique (Martinique) December 1-5, 2014

五月女真人, 舘野瑞樹, 秦大樹, 宮本辰也, 矢田祐之, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博, "瞬間誘導ラマン散乱過程を介した水素結合型有機強誘電体からの狭帯域テラヘルツ電磁波発生", (日本物理学会第70回年次大会, 早稲田大学(東京), 2015年3月21日~24日)

渡部憲, 森本剛史, 宮本辰也, 山川大路, 寺重翼, 矢田祐之, 貴田徳明, 岡本博, "TTF-CA中性相におけるテラヘルツ電場誘起分極の第二高調波発生による検出", (日本物理学会第70回年次大会, 早稲田大学(東京), 2015年3月21日~24日)

貴田徳明, "有機分子性結晶からのテラヘルツ電磁波発生を利用した強誘電ドメインの可視化", (日本物理学会秋季大会, 中部大学(愛知), 2014年9月7日~10日)(招待講演)

五月女真人, 管文広, 秦大樹, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博, "イミダゾール系水素結合型有機強誘電体からの非線形光学効果を介したテラヘルツ電磁波発生", (日本物理学会秋季大会, 中部大学(愛知), 2014年9月7日~10日)

秦大樹, 宮本辰也, 五月女真人, 山川大路, 矢田祐之, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博, "静電場およびテラヘルツ電場による水素結合型強誘電体クロン酸の分極制御の研究", (日本物理学会秋季大会, 中部大学(愛知), 2014年9月7日~10日)

山川大路, 宮本辰也, 五月女真人, 木下雄斗, 矢田祐之, 貴田徳明, 須田理行, 山本浩史, 加藤礼三, 森初果, 岡本博, "テラヘルツ波励起による電荷秩序系有機強誘電体の分極変調ダイナミクスの研究", (日本物理学会秋季大会, 中部大学(愛知), 2014年9月7日~10日)

N. Kida, "テラヘルツ電磁波発生を利用した強誘電ドメインの可視化とテラヘルツ偏光制御", (International symposium on Frontier of Terahertz Science, Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University (沖縄), August 4-6, 2014)(招待講演)

貴田徳明, 管文広, 五月女真人, 木下雄斗, 武田遼太郎, 井上暁登, 堀内佐智雄, 岡本博, "有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生と強誘電ドメインの可視化", (第31回強誘電体応用会議, コープイン京都(京都), 2014年5月28日~31日)

W. Guan, N. Kida, D. Hata, K. Fujimoto, H. Yamakawa, T. Miyamoto, H. Yada, S. Horiuchi, H. Okamoto, "Terahertz radiation from organic ferroelectric 2-methylbenzimidazole and its application to ferroelectric domain imaging", (日本

物理学会第 69 回年次大会, 東海大学 (神奈川), 2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日)
秦大樹, 藤本晃吉, 宮本辰也, 山川大路, 管文広, 五月女真人, 矢田祐之, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博, “テラヘルツ波励起による水素結合系強誘電体の超高速分極制御の研究 II”, (日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学 (神奈川), 2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日)
山川大路, 宮本辰也, 五月女真人, 矢田祐之, 貴田徳明, 須田理行, 山本浩史, 加藤礼三, 森初果, 岡本博, “テラヘルツ波励起による電荷秩序系有機強誘電体の超高速分極制御の研究 II”, (日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学 (神奈川), 2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日)
五月女真人, 貴田徳明, 山川大路, 宮本辰也, 矢田祐之, 須田理行, 山本浩史, 森初果, 加藤礼三, 岡本博, “THz 放射イメージング法を用いた α -(BEDT-TTF)₂I₃ の非線形伝導下における強誘電ドメインの可視化”, (日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学 (神奈川), 2014 年 3 月 27 日 ~ 30 日)
M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Visualization of ferroelectric domains in organic ferroelectrics using emission of terahertz waves”, (Gordon Research Conferences, Ventura (USA), February 2-7, 2014
秦大樹, 五月女真人, 宮本辰也, 矢田祐之, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博, “室温有機強誘電体クロコロン酸の超高速光誘起相転移”, (日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学 (徳島), 2013 年 9 月 25 日 ~ 28 日)
宮本辰也, 山川大路, 秦大樹, 五月女真人, 矢田祐之, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博, “テラヘルツ波励起による水素結合系強誘電体の超高速分極制御の研究”, (日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学 (徳島), 2013 年 9 月 25 日 ~ 28 日)
山川大路, 宮本辰也, 五月女真人, 矢田祐之, 貴田徳明, 須田理行, 山本浩史, 加藤礼三, 森初果, 岡本博, “テラヘルツ波励起による電荷秩序系有機強誘電体の超高速分極制御の研究”, (日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学 (徳島), 2013 年 9 月 25 日 ~ 28 日)
五月女真人, 貴田徳明, 山川大路, 宮本辰也, 矢田祐之, 須田理行, 山本浩史, 森初果, 加藤礼三, 岡本博, “電荷秩序系有機強誘電体からの THz 波発生と強誘電ドメインの可視化”, (日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学 (徳島), 2013 年 9 月 25 日 ~ 28 日)
貴田徳明, “テラヘルツ電磁波発生を利用した強誘電ドメインの可視化と光と物質の相互作用によるテラヘルツ偏光

制御”, (電気学会中国支部「テラヘルツ波で切り開くフロンティア」講演会, 岡山大学 (岡山), 2013 年 6 月 27 日 招待講演)

N. Kida, M. Sotome, W. Guan, S. Horiuchi, H. Okamoto, “Visualization of ferroelectric domains in organic ferroelectrics using terahertz radiation”, International Workshop on Optical Terahertz Science and Technology 2013(OTST2013), Kyoto Terra (京都), Japan, April 1-5, 2013

〔図書〕(計 1 件)

貴田 徳明, “誘電体・強誘電体”「赤外線科学と工学 - 基礎から応用まで」 7 章 4 節 (出版中).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

貴田 徳明 (KIDA NORIAKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号 : 30587069